

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-3432

(43)公開日 平成8年(1996)1月9日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 L 67/04
C 0 8 K 3/34
3/38

識別記号 庁内整理番号
K J S

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全4頁)

(21)出願番号	特願平6-139023	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成6年(1994)6月21日	(72)発明者	野口 浩 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(72)発明者	笠井 厚 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(72)発明者	太田 隆之 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
		(74)代理人	弁理士 長谷川 曜司
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリ乳酸系樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 平均粒度が5μm以下のタルク及び/又は平均粒度が30μm以下の窒化ホウ素からなる無機粒子を0.5~5重量%含有することを特徴とする数平均分子量が1万~10万のポリ乳酸系樹脂組成物。

【効果】 生分解性があり、結晶化速度が高く成形性に優れており、しかも充分満足できる機械的物性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒度が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下のタルク及び／又は平均粒度が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の塗化ホウ素からなる無機粒子を $0.5\sim5$ 重量%含有することを特徴とする数平均分子量が1万～10万のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項2】 無機粒子が、平均粒度が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下のタルクであることを特徴とする請求項1に記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【請求項3】 無機粒子が、平均粒度が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の塗化ホウ素であることを特徴とする請求項1に記載のポリ乳酸系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリ乳酸系樹脂組成物に関する。更に詳しくは生分解性があり、成形性に優れたポリ乳酸系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリ乳酸は、生分解性の高分子として注目され、例えば、縫合糸等の医用材料、医薬、農薬、肥料等の徐放性材料等多方面に利用されている。更には生分解性汎用プラスチックとして容器やフィルム等の包装材料としても期待されている。これら用途のためには一般的に成形性および機械的物性が高いことが好ましい。そのため、高分子量のこれらポリマーを得るために、従来は乳酸からラクチドを製造し、これらを開環重合して高分子量のポリ乳酸を製造していた。この方法では高分子量のポリマーが得られるが2段反応であり、ラクチドを得るために多大な労力がかかり、経済的とはいえないかった。一方、乳酸を直接重縮合反応させる方法は、経済的であるが、その反面、高分子量化できないという欠点があり、工業化されていない。例えば、高分子量化の試みとして重縮合触媒としてスズ化合物を用い、重縮合時に流動パラフィンを添加させる方法（特開昭62-64823）等も提案されているが、工業的利用を考えた場合には必ずしも充分な分子量とはいえない。また、CeO₂等の無機ゲルマニウム化合物を触媒とすることも提案されている（特開平5-43665号公報）が、得られるポリマーの色調及び分子量の点で必ずしも充分とは言えなかった。また、これらの製造方法で高分子量のポリ乳酸を製造しても、ポリ乳酸の結晶化速度が遅いため、成形性に問題があり、一般的な射出成形等を採用することが困難であるという問題点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、優れた機械的物性を有し、かつ十分な結晶化速度を有するポリ乳酸系樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は上述の目的を達成するためになされたものであり、その要旨は、平均粒度が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下のタルク及び／又は平均粒度が $30\text{ }\mu\text{m}$

以下の塗化ホウ素からなる無機粒子を $0.5\sim5$ 重量%含有することを特徴とする数平均分子量が1万～10万のポリ乳酸系樹脂組成物に存する。以下、本発明につき、詳細に説明する。本発明のポリ乳酸系樹脂組成物におけるポリマー成分としては、ポリ乳酸あるいは、乳酸から誘導される繰り返し単位と乳酸と共に重合しうる他の共重合成分から誘導される繰り返し単位とを有する共重合体が挙げられる。

【0005】 本発明におけるポリ乳酸としては特に限定されるものではないが、例えば、乳酸のD、L、ラセミ体等を直接重縮合させたものあるいはラクチドを開環重合させたもの、あるいはこれらの混合物等が挙げられる。これらのポリ乳酸の分子量は、充分な機械的強度を得るために数平均分子量として通常1万以上好ましくは3万以上である。上限としては製造方法の問題および成形性の低下の恐れがあるので数平均分子量として通常10万以下好ましくは7万以下である。

【0006】 上記ポリ乳酸の製造方法を直接重縮合する方法を例にして説明する。原料の乳酸はD、L、ラセミ体等特に限定なく使用でき、その形態も特に限定されないが、溶融状態で反応を行なうことが好ましく、そのため、高濃度の乳酸水溶液が好ましい。使用する触媒は通常のポリエステル重合触媒が使用可能であるが、好ましくはアンチモン系、スズ系触媒、ゲルマニウム系触媒、チタン系触媒が挙げられる。特に好ましいのは重合速度、着色の点から酸化ゲルマニウムやテトラエトキシゲルマニウム、テトラブロキシゲルマニウム等のゲルマニウムアルコキシド等のゲルマニウム系触媒である。

【0007】 触媒の反応系への添加は重縮合反応以前であれば、特に限定されるものではないが、好ましくは原料仕込み時に原料中に分散させた状態で、あるいは原料仕込み後減圧開始時に分散処理した状態で添加する方法である。触媒の使用量は使用するモノマー量に対して $0.01\sim3$ 重量%より好ましくは $0.05\sim1.5$ 重量%である。

【0008】 重合条件としては重合温度が $150\sim260^\circ\text{C}$ 、好ましくは $180\sim230^\circ\text{C}$ の範囲であり、反応時間は2時間以上、好ましくは4時間以上、更に好ましくは10時間以上が重合度を挙げるためには好ましい。しかし、あまり長時間ではポリマーの着色、劣化の問題等が生じるため、4～15時間である。減圧度は 50 mHg 以下、好ましくは 30 mHg 以下である。

【0009】 本発明における乳酸から誘導される繰り返し単位と乳酸と共に重合しうる他の共重合体成分から誘導される繰り返し単位とを有する共重合体における他の共重合体成分としては脂肪族ジオール、脂肪族ジカルボン酸等が挙げられる。脂肪族ジオールとして直鎖アルキレン基の両末端に水酸基を有するものが好ましく、具体的にはエチレングリコール、1,3-ブロパンジオール、1,4-ブタジオール、1,5-ペンタジオール、

1, 6-ヘキサンジオール等が挙げられる。得られる共重合体の物性からは特に1, 4-ブタンジオールが好ましい。

【0010】脂肪族ジカルボン酸としては特に限定されないが、直鎖アルキレン基の両末端にカルボン酸基を有するものが好ましく、具体的にはシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸等が挙げられる。得られる共重合体の物性からは特にコハク酸が好ましい。上述の2成分の組成比は脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸のモル比が実質的に等しく添加することが必要であり、これにより、分子量の増大、機械的物性の改良が行えるため特に好ましい。その他の共重合体成分としてはヒドロキシ安息香酸等の芳香族オキシカルボン酸類、ビスフェノールA等の芳香族ジオール類、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、あるいは3官能以上の脂肪族ポリオール、脂肪族ポリカルボン酸等を導入することも可能である。

【0011】本発明における無機粒子としては、タルク及び／又は窒化ホウ素が挙げられる。本発明におけるタルクは特に限定されるものではないが、例えば、タルク鉱石を選鉱、公知の方法で分級したものなどがあげられる。この場合、平均粒度が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。 $5\text{ }\mu\text{m}$ を越えるとポリ乳酸内での均一な分散が難しいためか、添加の効果が少ない。粒度の上限は好ましくは $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、粒度の下限は通常 $0\text{. }3\text{ }\mu\text{m}$ 以上好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。この場合の添加量は通常 $0\text{. }5\sim 5\text{ 重量\%}$ 、好ましくは $1\sim 3\text{ 重量\%}$ である。 $0\text{. }5\text{ 重量\%未満}$ では結晶化速度の向上効果が少なく、 5 重量\% を越えると破断強度等の機械的物性の低下がある。

【0012】本発明における窒化ホウ素は特に限定されるものではないが、例えば、尿素、ジシアソニアミド、塩化アンモニウム等をホウ酸に添加し、アンモニア中で高温で還元窒化し、公知の方法で分級することなどによって得られる。この場合、平均粒度は $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。 $30\text{ }\mu\text{m}$ を越えるとポリ乳酸内での均一な分散が難しいためか、添加の効果が小さい。粒度の上限は通常 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、粒度の下限は通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。この場合の添加量は $0\text{. }5\sim 5\text{ 重量\%}$ 、好ましくは $1\sim 3\text{ 重量\%}$ である。 $0\text{. }5\text{ 重量\%未満}$ では結晶化速度の向上効果が少なく、 5 重量\% を越えると破断強度等の機械的物性の低下がある。尚、ここでいう平均粒度とはレーザー法、光透過法、JIS篩法などで粒子の粒度分布を求め、累積分布が50%に対応する粒径を意味する。

【0013】無機粒子のポリ乳酸あるいは乳酸系共重合体への添加については公知の方法が特に限定なく採用できる。例えば、混練機等を使用する方法、マスターバッチの方法、重合前に添加する方法、ポリ乳酸等のポリマーを溶媒を用いて溶液としてから混合し、溶媒を除去す

る方法等が可能である。この場合の溶媒としてはポリ乳酸あるいは乳酸系共重合体を溶解するものが使用でき、例えば、四塩化炭素、クロロホルム等のハログン化炭化水素、テトラハイドロフラン等が挙げられる。

【0014】以上のように、特定の粒度のタルク及び／又は窒化ホウ素を数平均分子量が $1\text{ 万}\sim 10\text{ 万}$ のポリ乳酸あるいは乳酸系共重合体に $0\text{. }5\sim 5\text{ 重量\%}$ 配合することにより、結晶核剤として作用しポリマーの結晶化速度が増大し、成形性及び機械的物性に優れたポリ乳酸系組成物が得られる。本発明のポリ乳酸系組成物は結晶化速度が向上するため、射出成形、押し出し成形、圧縮成形等の通常の成形方法が採用でき、破断強度、伸度等の機械的強度にも優れており、通常の汎用プラスチックあるいはエンジニアリングプラスチックと同様の種々の用途に使用可能である。

【0015】また、本発明のポリ乳酸系組成物には、本発明の効果を損なわない範囲において、他のポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン等の重合体を配合でき、通常の汎用プラスチック、エンジニアリングプラスチックに用いられるのと同様の着色剤、安定剤、充填剤、難燃剤等の添加剤を使用することも可能である。更に本発明のポリ乳酸系組成物を用いた成形品は通常の成形品と同様に帯電防止、酸化防止や染色等の表面処理也可能である。

【0016】

【実施例】以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれら実施例に限定されるものではない。

測定法：

30 数平均分子量： 5 mg のサンプルを 5 g のTHFに溶解し、東ソー製GPC HLC-8020を用いてポリスチレン換算により測定した。カラムには、PLgel $5\text{ }\mu\text{MIX-C}$ を使用した。

【0017】Tc及びΔH：Tcは、降温時に検出される結晶化に伴う発熱ピークである。成形性の面から、融溶後、冷却により結晶化しやすくするためには、Tcはより高いことが好ましい。また、ピーク面積ΔHは、結晶化に伴う発熱量であり、この値が大きい程、結晶性が良好となる。成形性の点ではΔHは大きい方が好ましい。

40 溶液粘度(η_{sp}/c)：ポリマー $0\text{. }125\text{ g}$ をフェノール／トリクロロエタン(1/1wt%)混合溶媒 25 ml に溶解し、自動粘度測定器により $30\text{ }^\circ\text{C}$ で測定した。

【0018】実施例1～5

ポリ乳酸(数平均分子量3万2千)のクロロホルム溶液4wt%に表-1に示す粒径のミクロンホワイト(タルク粒子 林化成製)又はショウビーエヌUHP(窒化ホウ素粒子 昭和電工製)を加え、均一に分散させた。次いで、該溶液からクロロホルムを室温で揮発、さらに8

0°Cで8時間以上真空乾燥して、各サンプルを得た。各サンプルをD S C T A 2 0 0 0 (D S C装置 D u p o n t社製)で昇温温度速度16°C/分で測定しTc及びΔHを求めた。その結果を表-1に示した。

【0019】比較例1

実施例1において核剤を加えない以外は実施例1と全く同様にしてサンプルを得、実施例1と同様にしてTc及びΔHを求めた。その結果を表-1に示した。

*

*** 【0020】比較例2**

実施例1において核剤として表-1に示す平均粒度が40μmのBN(窒化ホウ素)粒子を用いる以外は実施例1と全く同様にしてサンプルを得、実施例1と同様にしてTc及びΔHを求めた。その結果を表-1に示した。

【0021】

【表1】

表 - 1

	核剤	平均粒度 (μm)	添加量 (w t %)	Tc (°C)	ピーク面積 (ΔH) (J/g)
実施例1	タルク	1.6	2	97	10.5
	2 タルク	2.9	2	98	12.2
	3 タルク	3.9	2	99	5.0
	4 BN	1.5	2	96	2.2
	5 BN	8.5	2	92	4.8
比較例1	—	—	0	—	0
	2 BN	40	2	—	0

*** 平均粒度測定方法**

実施例1～3 遠心沈降式自動粒度分布測定装置C A P A - 3 0 0 により測定

4 光透過法により測定

5 レーザー法により測定

比較例2 J I S 篩法により測定

【0022】 ※優れており、しかも充分満足できる機械的物性を有する。

【発明の効果】 本発明によって得られたポリ乳酸系樹脂
組成物は、生分解性があり、結晶化速度が高く成形性に※

フロントページの続き

(72)発明者 宮崎 景子

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 石井 由希子

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-003432

(43)Date of publication of application : 09.01.1996

(51)Int.Cl.

C08L 67/04
C08K 3/34
C08K 3/38

(21)Application number : 06-139023

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 21.06.1994

(72)Inventor : NOGUCHI HIROSHI
KASAI ATSUSHI
OTA TAKAYUKI
MIYAZAKI KEIKO
ISHII YUKIKO

(54) POLYLACTIC ACID RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polylactic acid resin composition which is biodegradable and excellent in moldability with a high rate of crystallization and has satisfactory mechanical properties.

CONSTITUTION: This composition has a number-average molecular weight of 10,000 to 100,000 and contains 0.5-5wt.% inorganic particles comprising talc having a mean particle diameter of 5 μm or smaller and/or boron nitride having a mean particle diameter of 30 μm or smaller.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3334338

[Date of registration] 02.08.2002

[Number of appeal against examiner's

[decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

11.06.2004

*** NOTICES ***

**JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The number average molecular weight to which average grain size is characterized by containing the inorganic particle which the talc and/or average grain size of 5 micrometers or less become from boron nitride 30 micrometers or less 0.5 to 5% of the weight is the polylactic acid system resin constituent of 10,000-100,000.

[Claim 2] The polylactic acid system resin constituent according to claim 1 with which an inorganic particle is characterized by average grain size being talc 5 micrometers or less.

[Claim 3] The polylactic acid system resin constituent according to claim 1 with which an inorganic particle is characterized by average grain size being boron nitride 30 micrometers or less.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPD are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to a polylactic acid system resin constituent. Furthermore, there is biodegradability in detail and it is related with the polylactic acid system resin constituent excellent in the moldability.

[0002]

[Description of the Prior Art] Polylactic acid attracts attention as a macromolecule of biodegradability, for example, sustained-release ingredients, such as biomedical materials, such as a suture, a remedy, agricultural chemicals, and fertilizer, etc. are used in many fields. Furthermore, it is expected also as wrapping, such as a container and a film, as biodegradability general-purpose plastics. For these applications, it is desirable that a moldability and mechanical physical properties are generally high. Therefore, in order to obtain these polymers of the amount of giant molecules, conventionally, the lactide was manufactured from the lactic acid, ring opening polymerization of these was carried out, and the polylactic acid of the amount of giant molecules was manufactured. By this approach, although the polymer of the amount of giant molecules was obtained, it was a two-step reaction, in order to obtain a lactide, the great effort was applied, and it was not able to be said that it was economical. On the other hand, it is economical, but on the other hand the approach of carrying out the direct polycondensation reaction of the lactic acid has the fault that macromolecule quantification cannot be carried out, and is not industrialized. For example, although the method (JP,62-64823,A) of making a liquid paraffin add at the time of a polycondensation etc. is proposed as an attempt of macromolecule quantification, using a tin compound as a polycondensation catalyst, when industrial utilization is considered, it cannot necessarily be said as sufficient molecular weight. moreover, CeO₂ etc. -- making an inorganic germanium compound into a catalyst is also proposed -- **** (JP,5-43665,A) -- the color tone of the polymer obtained, and the point of molecular weight -- not necessarily -- enough -- **** -- it was not able to say. Moreover, even if it manufactured the polylactic acid of the amount of macromolecules by these manufacture approaches, since the crystallization rate of polylactic acid was slow, the problem was in the moldability and there was a trouble that it was difficult to adopt general injection molding etc.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The object of this invention is to offer the polylactic acid system resin constituent which has the outstanding mechanical physical properties and has sufficient crystallization rate.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention is made in order to attain the above-mentioned object, and the number average molecular weight to which, as for the summary, average grain size is characterized by containing the inorganic particle which the talc and/or average grain size of 5 micrometers or less become from boron nitride 30 micrometers or less 0.5 to 5% of the weight consists in the polylactic acid system resin constituent of 10,000-100,000. Hereafter, it explains to a detail about this invention. The copolymer which has polylactic acid or the repeat unit guided from a lactic acid and a lactic acid, and the repeat unit guided from other copolymerization components which may be copolymerized as a polymer component in the polylactic acid system resin constituent of this invention is mentioned.

[0005] Although not limited especially as polylactic acid in this invention, the things to which ring opening polymerization of the thing to which the direct polycondensation of D of a lactic acid, L, the racemic modification, etc. was carried out, or the lactide was carried out, for example, or such mixture are mentioned. The molecular weight of these polylactic acid is usually 30,000 or more preferably 10,000 or more as number average molecular weight, in order to obtain sufficient mechanical strength. Since there is fear of lowering of the problem of the manufacture approach and a moldability as an upper limit, it is usually 70,000 or less preferably 100,000 or less as number average molecular weight.

[0006] The approach of carrying out the direct polycondensation of the manufacture approach of the above-mentioned polylactic acid is made into an example, and is explained. A high-concentration lactic-acid water solution with desirable therefore the lactic acid of a raw material reacting in the state of melting, although D, L, racemic modification, etc. can be used that there is especially no definition and especially the gestalt is not limited, either is desirable. Although the usual polyester polymerization catalyst of the catalyst to be used is usable, an antimony system, a tin system catalyst, a germanium system catalyst, and a titanium system catalyst are mentioned preferably. Especially desirable things are germanium system catalysts, such as germanium alkoxides, such as a rate of polymerization, a germanium dioxide from the point of coloring, and tetra-ethoxy germanium, tetra-butoxy germanium.

[0007] Although it is not especially limited if the addition to the system of reaction of a catalyst is before a polycondensation reaction, it is in the condition preferably distributed in the raw material at the time of raw material preparation, or is the approach of adding, where distributed processing is carried out at the time of after [raw material preparation] reduced pressure initiation. The amount of the catalyst used is 0.05 - 1.5 % of the weight to the amount of monomers to be used more preferably than 0.01 - 3 % of the weight.

[0008] As polymerization conditions, the range of 150-260 degrees C of polymerization temperature is 180-230 degrees C preferably, and still more preferably, reaction time is preferably desirable for 4 hours or more for 2 hours or more, in order for 10 hours or more to mention polymerization degree. However, since the problem of coloring of a polymer and degradation etc. arises in long duration not much, it is 4 - 15 hours. Whenever [reduced pressure] is 30 or less mmHg's preferably 50 or less mmHg's.

[0009] As other copolymer components in the copolymer which has the repeat unit guided from the lactic acid in this invention, a lactic acid, and the repeat unit guided from other copolymer components which may be copolymerized, aliphatic series diol, aliphatic series dicarboxylic acid, etc. are mentioned. As aliphatic series diol, what has a hydroxyl group is desirable to the both ends of a straight chain alkylene group, and ethylene glycol, 1,3-propanediol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, etc. are specifically mentioned to them. Especially from the physical properties of the copolymer obtained, 1,4-butanediol is desirable.

[0010] Although not limited especially as aliphatic series dicarboxylic acid, what has a carboxylic-acid radical is desirable to the both ends of a straight chain alkylene group, and oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, etc. are specifically mentioned to them. Especially from the physical properties of the copolymer obtained, a succinic acid is desirable. The presentation ratio of two above-mentioned components requires that the mole ratio of aliphatic series diol and aliphatic series dicarboxylic acid should add equally substantially, and especially since it can perform buildup of molecular weight, and amelioration of mechanical physical properties by this, it is desirable. It is also possible to introduce aromatic series dicarboxylic acid, such as aromatic series diols, such as aromatic series hydroxy acid, such as a hydroxybenzoic acid, and bisphenol A, a terephthalic acid, and isophthalic acid, or the aliphatic series polyol of three or more organic functions, aliphatic series polycarboxylic acid, etc. as other copolymer components.

[0011] Talc and/or boron nitride are mentioned as an inorganic particle in this invention. Although especially the talc in this invention is not limited, what classified the talc ore by beneficiation and the well-known approach is raised, for example. In this case, average grain size is 5 micrometers or less. When 5 micrometers is exceeded, probably because uniform distribution within polylactic acid is difficult, there is little effectiveness of addition. 4 micrometers or less of upper limits of grain size are 3 micrometers or less especially preferably, and 0.3 micrometers or more of

minimums of grain size are usually 1 micrometers or more preferably. The addition in this case is usually 1 - 3 % of the weight preferably 0.5 to 5% of the weight. At less than 0.5 % of the weight, when there is little improvement effectiveness of a crystallization rate and it exceeds 5 % of the weight, there is lowering of mechanical physical properties, such as breaking strength.

[0012] Although not limited, for example especially the boron nitride in this invention adds a urea, a dicyandiamide, an ammonium chloride, etc. to a boric acid, carries out reduction nitriding at an elevated temperature in ammonia, and is obtained by classifying by the well-known approach etc. In this case, average grain size is 30 micrometers or less. When 30 micrometers is exceeded, the effectiveness of addition is small probably because uniform distribution within polylactic acid is difficult. 30 micrometers or less of upper limits of grain size are usually 20 micrometers or less preferably, and 1 micrometers or more of minimums of grain size are usually 2 micrometers or more preferably. The addition in this case is 1 - 3 % of the weight preferably 0.5 to 5% of the weight. At less than 0.5 % of the weight, when there is little improvement effectiveness of a crystallization rate and it exceeds 5 % of the weight, there is lowering of mechanical physical properties, such as breaking strength. In addition, an average grain size here searches for the particle size distribution of a particle with the laser method, a photo extinction method, a JIS sieve method, etc., and means the particle size corresponding to 50% in cumulative distribution.

[0013] About the addition to the polylactic acid or the lactic-acid system copolymer of an inorganic particle, a well-known approach can adopt without definition especially. For example, the method of mixing, after using polymers, such as the approach of using a kneading machine etc., the approach of a masterbatch, the approach of adding before a polymerization, and polylactic acid, as a solution using a solvent, and removing a solvent etc. is possible. What dissolves polylactic acid or a lactic-acid system copolymer as a solvent in this case can be used, for example, halogenated hydrocarbon, such as a carbon tetrachloride and chloroform, a tetrahydro furan, etc. are mentioned.

[0014] As mentioned above, when number average molecular weight blends specific TAKURU and/or the specific boron nitride of grain size with the polylactic acid or the lactic-acid system copolymer of 10,000-100,000 0.5 to 5% of the weight, it acts as a crystalline-nucleus agent, the crystallization rate of a polymer increases, and the polylactic acid system constituent excellent in a moldability and mechanical physical properties is obtained. Since the crystallization rate of the polylactic acid system constituent of this invention improves, it can adopt the usual shaping approaches, such as injection molding, extrusion molding, and compression molding, is excellent also in mechanical strengths, such as breaking strength and ductility, and usable for the same various applications as usual general-purpose plastics or engineering plastics.

[0015] Moreover, it is also possible to use additives, such as coloring agent same with being able to blend polymers, such as other polyamides, polyester, and polyolefine, and being used for usual general-purpose plastics and engineering plastics, a stabilizer, a bulking agent, and a flame retarder, for the polylactic acid system constituent of this invention in the range which does not spoil the effectiveness of this invention. Furthermore, surface treatment, such as electrification prevention, antioxidizing, and dyeing, as well as the usual mold goods is possible for the mold goods using the polylactic acid system constituent of this invention.

[0016]

[Example] Although an example explains this invention still more concretely below, this invention is not limited to these examples, unless the summary is exceeded.

measuring method: -- number-average-molecular-weight: -- a 5mg sample -- 5g THF -- dissolving -- TOSOH GPC It measured by polystyrene conversion using HLC-8020. In a column, it is PLgel. 5micro MIX-C was used.

[0017] T_c and $\Delta H: T_c$ are the exothermic peaks accompanying crystallization detected at the time of a temperature fall. In order to make it easy to crystallize by cooling after **** from the field of a moldability, the more high thing of T_c is desirable. Moreover, peak area ΔH is the calorific value accompanying crystallization, and crystallinity becomes good, so that this value is large. In respect of a moldability, the larger one of ΔH is desirable.

Solution viscosity (etasp/c): Polymer 0.125g was dissolved in a phenol / 25ml of trichloroethane (1/1wt%) mixed solvents, and it measured at 30 degrees C with the automatic viscosity measuring instrument.

[0018] Micron White (made in formation [Talc particle wood]) of the particle size shown in a table -1 or show BIENU UHP (boron nitride particle Showa Denko make) was added to an example 1 - chloroform solution 4wt% of 5 polylactic acid (number average molecular weight 32,000), and homogeneity was distributed. Subsequently, the vacuum drying of the chloroform was carried out at volatilization and 80 more degrees C with the room temperature from this solution for 8 hours or more, and each sample was obtained. It is DSC about each sample. It measured by part for 16-degree-C/in temperature-up temperature rate by TA2000 (product made from DSC equipment Dupont), and asked for Tc and delta H. The result was shown in a table -1.

[0019] Except not adding a nucleating additive in example of comparison 1 example 1, the sample was obtained completely like the example 1 and it asked for Tc and delta H like the example 1. The result was shown in a table -1.

[0020] Except using BN (boron nitride) particle whose average grain size shown in a table -1 as a nucleating additive in example of comparison 2 example 1 is 40 micrometers, the sample was obtained completely like the example 1 and it asked for Tc and delta H like the example 1. The result was shown in a table -1.

[0021]

[A table 1]

Table - 1 Nucleating additive Average grain-size * Addition Tc Peak area (deltaH)
(micrometer) (wt%) (degree C) (J/g)

Example 1 Talc 1.6 2 97 10.5 2 Talc 2.9 2 98 12.2 3 Talc 3.9 2 99 5.0 4 BN 1.5 2 96 2.2 5 BN 8.5 2
92 Example 1 of 4.8 comparisons - - 0- 0 2 BN 40 2 - 0 * average grain-size measuring method

Examples 1-3 Centrifugation type automatic particle-size-distribution measuring device CAPA-300
Measurement 4 It measures with a photo extinction method. 5 It measures by the laser method.

Example 2 of a comparison It is measurement [0022] by the JIS sieve method.

[Effect of the Invention] The polylactic acid system resin constituent obtained by this invention has biodegradability, the crystallization rate is highly excellent in the moldability, and it has the mechanical physical properties which can moreover be satisfied enough.

[Translation done.]